Patent Number: US5961888  Publication date: 1999-10-05  Inventor(s): GEISSINGER ALBRECHT (DE); HEUSSNER KARL-HEINZ (DE); BOEDER HORST (DE); OBERLE JUERGEN (DE); TESCHNER WERNER (DE)  Applicant(s):: BOSCH GMBH ROBERT (DE)  Requested Patent: US19980131866 19980810  Priority Number: US19980131866 19980810  Priority Number (s): DE19944437324 19941019; DE19951038695 19951018  IPC Classification: H01B1/16; H01B1/18  EC Classification: C04B35/571, C04B35/58, H01C7/04E  Equivalents: Equivalents: Equivalents: DE19980840 (WO9613044), B1, ES2131335T, JP10507591T, WO9613044  Abstract  A ceramic electric resistor is proposed which can be made by means of ceramizing at least one organosilicon polymer and at least one filler. The filler comprises at least one high-melting electrically conductive component, with the filler portion amounting to 20 to 50 vol. % relative to the solvent-free polymer-filler mixture. The specific electrical resistance can be set by varying the filler portion. The ceramic electric	Ceramic I	ctric resistor			
Inventor(s):  GEISSINGER ALBRECHT (DE); HEUSSNER KARL-HEINZ (DE); BOEDER HORST (DE); OBERLE JUERGEN (DE); TESCHNER WERNER (DE)  Applicant(s)::  BOSCH GMBH ROBERT (DE)  Requested Patent:  DE19538695  Application Number:  US19980131866 19980810  Priority Number (s):  DE19944437324 19941019; DE19951038695 19951018  IPC  Classification:  H01B1/16; H01B1/18  EC  Classification:  Equivalents:  EP0787349 (WO9613044), B1, ES2131335T, JP10507591T, WO9613044  Abstract  A ceramic electric resistor is proposed which can be made by means of ceramizing at least one organosilicon polymer and at least one filler. The filler comprises at least one high-melting electrically conductive component, with the filler portion amounting to 20 to 50 vol. % relative to the solvent-free polymer-filler mixture. The specific electrical resistance can be set by varying the filler portion. The ceramic electric	Patent Number:	□ <u>US5961888</u>			
(DE); OBERLE JUERGEN (DE); TESCHNER WERNER (DE)  Applicant(s):: BOSCH GMBH ROBERT (DE)  Requested Patent: DE19538695  Application Number: US19980131866 19980810  Priority Number (s): DE19944437324 19941019; DE19951038695 19951018  IPC Classification: H01B1/16; H01B1/18  EC Classification: C04B35/571, C04B35/58, H01C7/04E  Equivalents: Equivalents: DE199787349 (W09613044), B1, ES2131335T, JP10507591T, W09613044  Abstract  A ceramic electric resistor is proposed which can be made by means of ceramizing at least one organosilicon polymer and at least one filler. The filler comprises at least one high-melting electrically conductive component, with the filler portion amounting to 20 to 50 vol. % relative to the solvent-free polymer-filler mixture. The specific electrical resistance can be set by varying the filler portion. The ceramic electric	Publication date:	1999-10-05			
Requested Patent: DE19538695  Application Number: US19980131866 19980810  Priority Number (s): DE19944437324 19941019; DE19951038695 19951018  IPC Classification: H01B1/16; H01B1/18  EC Classification: C04B35/571, C04B35/58, H01C7/04E  Equivalents: Equivalents: Equivalents: Equivalents: Equivalents: Epo787349 (WO9613044), B1, ES2131335T, JP10507591T, WO9613044  Abstract  A ceramic electric resistor is proposed which can be made by means of ceramizing at least one organosilicon polymer and at least one filler. The filler comprises at least one high-melting electrically conductive component, with the filler portion amounting to 20 to 50 vol. % relative to the solvent-free polymer-filler mixture. The specific electrical resistance can be set by varying the filler portion. The ceramic electric	Inventor(s):	GEISSINGER ALBRECHT (DE); HEUSSNER KARL-HEINZ (DE); BOEDER HORST (DE); OBERLE JUERGEN (DE); TESCHNER WERNER (DE)			
Patent:	Applicant(s)::	BOSCH GMBH ROBERT (DE)			
Number: US19980131866 19980810  Priority Number (s): DE19944437324 19941019; DE19951038695 19951018  IPC Classification: H01B1/16; H01B1/18  EC Classification: C04B35/571, C04B35/58, H01C7/04E  Equivalents: Epo787349 (WO9613044), B1, ES2131335T, JP10507591T, WO9613044  Abstract  A ceramic electric resistor is proposed which can be made by means of ceramizing at least one organosilicon polymer and at least one filler. The filler comprises at least one high-melting electrically conductive component, with the filler portion amounting to 20 to 50 vol. % relative to the solvent-free polymer-filler mixture. The specific electrical resistance can be set by varying the filler portion. The ceramic electric		□ <u>DE19538695</u>			
(s): DE19944437324 19941019; DE19951038695 19951018  IPC Classification: H01B1/16; H01B1/18  EC Classification: C04B35/571, C04B35/58, H01C7/04E  Equivalents: Epo787349 (WO9613044), B1, ES2131335T, JP10507591T, WO9613044  Abstract  A ceramic electric resistor is proposed which can be made by means of ceramizing at least one organosilicon polymer and at least one filler. The filler comprises at least one high-melting electrically conductive component, with the filler portion amounting to 20 to 50 vol. % relative to the solvent-free polymer-filler mixture. The specific electrical resistance can be set by varying the filler portion. The ceramic electric		US19980131866 19980810			
Classification: H01B1/16; H01B1/18  EC Classification: C04B35/571, C04B35/58, H01C7/04E  Equivalents: EP0787349 (W09613044), B1, ES2131335T, JP10507591T, W09613044  Abstract  A ceramic electric resistor is proposed which can be made by means of ceramizing at least one organosilicon polymer and at least one filler. The filler comprises at least one high-melting electrically conductive component, with the filler portion amounting to 20 to 50 vol. % relative to the solvent-free polymer-filler mixture. The specific electrical resistance can be set by varying the filler portion. The ceramic electric	(s):	DE19944437324 19941019; DE19951038695 19951018			
Classification:  Equivalents:  Equivalents:  Epo787349 (WO9613044), B1, ES2131335T, JP10507591T, WO9613044  Abstract  A ceramic electric resistor is proposed which can be made by means of ceramizing at least one organosilicon polymer and at least one filler. The filler comprises at least one high-melting electrically conductive component, with the filler portion amounting to 20 to 50 vol. % relative to the solvent-free polymer-filler mixture. The specific electrical resistance can be set by varying the filler portion. The ceramic electric		H01B1/16; H01B1/18			
Abstract  A ceramic electric resistor is proposed which can be made by means of ceramizing at least one organosilicon polymer and at least one filler. The filler comprises at least one high-melting electrically conductive component, with the filler portion amounting to 20 to 50 vol. % relative to the solvent-free polymer-filler mixture. The specific electrical resistance can be set by varying the filler portion. The ceramic electric		<u>C04B35/571, C04B35/58, H01C7/04E</u>			
A ceramic electric resistor is proposed which can be made by means of ceramizing at least one organosilicon polymer and at least one filler. The filler comprises at least one high-melting electrically conductive component, with the filler portion amounting to 20 to 50 vol. % relative to the solvent-free polymer-filler mixture. The specific electrical resistance can be set by varying the filler portion. The ceramic electric	Equivalents: EP0787349 (WO9613044), B1, ES2131335T, JP10507591T, WO9613044				
silicon polymer and at least one filler. The filler comprises at least one high-melting electrically conductive component, with the filler portion amounting to 20 to 50 vol. % relative to the solvent-free polymer-filler mixture. The specific electrical resistance can be set by varying the filler portion. The ceramic electric	Abstract				
resistor is particularly suited as heating conductor for pencil-type glow plugs.  Data supplied from the esp@cenet database - I2					

# BUNDESREPUBLIK

# **DEUTSCHLAND**

# <sup>®</sup> Off nlegungsschrift

# ® DE 19538695 A 1



**DEUTSCHES PATENTAMT** 

- Aktenzeichen:
- 195 38 695.7
- Anmeldetag:
- 18.10.95
- Offenlegungstag:
- 25. 4.98

# (51) Int. Cl.6:

C 04 B 35/14 C 04 B 35/58

C 04 B 35/64 H 01 C 7/00 H 01 B 3/12 H 01 B 1/14

F02 P 19/00 // H05K 1/09,1/18

- (3) Innere Priorität: (2) (3) (3)

19.10.94 DE 44 37 324.4

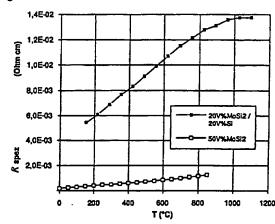
(1) Anmelder:

Robert Bosch GmbH, 70469 Stuttgart, DE

# 2 Erfinder:

Geissinger, Albrecht, Dipl.-Ing. (FH), 75147 Muehlacker, DE; Oberle, Juergen, Dipl.-Ing. (FH), 71085 Sindelfingen, DE; Teschner, Werner, Dipl.-Ing., 70619 Stuttgart, DE; Boeder, Horst, Dr., 71069 Sindelfingen, DE; Heussner, Karl-Heinz, Dr.-Ing. Dr., 71229 Leonberg, DE

- (ii) Keramischer elektrischer Widerstand und dessen Verwendung
- Es wird ein keramischer elektrischer Widerstand vorgeschlagen, der durch keramisieren mindestens eines siliciumorganischen Polymers und mindestens eines Füllstoffes herstellbar ist. Der Füllstoff enthält mindestens eine hochschmelzende leitfähige Komponente, wobei der Füllstoffantell 20 bis 50 Vol.-% beträgt bezogen auf die lösungsmittel-freie Polymer-Füllstoff-Mischung. Über den Füllstoffenteil ist der spezifische elektrische Widerstand einstellbar. Der keramische elektrische Widerstand ist besonders geeignet als Heizleiter für Glühstiftkerzen.



#### Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen keramischen elektrischen Widerstand nach der Gattung des Anspruchs 1 und dessen Verwendung.

Aus der EP-A 0 412 428 A1 sind Keramiken auf der Basis siliciumorganischer Polymere mit Füllstoffen intermetallischer Stoffe, Metalle und Metallhydride bekannt. Jedoch sind Anwendungen in elektrischen Schaltungen in Form von Widerständen oder Leitern unbekannt.

Während metallische Heizleiter bis 1300°C eingesetzt werden können, beträgt die Maximaltemperatur keramischer Heizleiter ca. 1800°C. Keramische Heizleiter nach dem Stand der Technik sind nur mit sehr niedrigen oder sehr hohen spezifischen Widerstand verfügbar (z. B. MoSi<sub>2</sub> 2 × 10<sup>-2</sup> Ohm cm; SiC 5 Ohm cm). Zwischenwerte können mit herkömmlichen keramischen Materialien kaum eingestellt werden. Auch durch Mischen keramischer Pulver mit unterschiedlichen spezifischen Widerständen kann der elektrische Widerstand einer Sinterkeramik nur in engen Grenzen variiert werden, da durch die Zugabe fremder Stoffe die Sinterfähigkeit stark beeinträchtigt wird.

Es ist Aufgabe der Erfindung, keramische elektrische Widerstände beziehungsweise Heizleiter für Hochtemperaturanwendungen zu schaffen. Dabei ist es ein weiteres Ziel der Erfindung, den spezifischen elektrischen Widerstand in einfacher und sicher reproduzierbarer Weise einzustellen.

Der erfindungsgemäße keramische elektrische Widerstand mit den kennzeichnenden Merkmalen des Hauptanspruchs ermöglicht die Lösung dieser Aufgabe, insbesondere für den Einsatz bei hohen Temperaturen. Beim erfindungsgemäßen keramischen elektrischen Widerstand können verschiedene Füllstoffpulver mit unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften eingesetzt werden. Eine Beeinträchtigung der Keramik ist weitestgehend ausgeschlossen, da das Verdichtungsverhalten während der Pyrolyse maßgeblich von der thermischen Zersetzung des Polymers und nicht von den Sintereigenschaften der verwendeten Pulver bestimmt wird.

Durch Versuche hat es sich gezeigt, daß bei Einhaltung der beanspruchten stofflichen Zusammensetzung des Ausgangsmaterial s die Formgebung mit in der Kunststoff- oder Keramikverarbeitung gebräuchlichen Verfahren gewährleistet ist, wobei vorgegebene spezifische Widerstandswerte im Bereich von 10<sup>-6</sup> bis 10<sup>11</sup> Ohm cm nach der Pyrolyse einstellbar sind. Besonders zeitstabile Widerstände und Leiter konnten bei Pyrolyse-Temperaturen im Bereich von 1200° bis 1500°C hergestellt werden. Dabei wird eine theoretische Dichte von 70%—98% erreicht.

Durch die in den Unteransprüchen angegebenen Merkmale und Maßnahmen werden weitere Verbesserungen erreicht.

Wird die Pyrolyse unter Inertgas, Formiergas oder Reaktionsgas ausgeführt, so erhält man Widerstände, die gering schwinden, maßhaltig, rißfrei und porenarm sind. Vorzüglich eignen sich Ar, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> und deren Gasmischungen als Pyrolyseatmosphäre.

Unter inerter Ar-Atmosphäre können chemische Reaktionen nur zwischen Füller und Polymer, nicht jedoch mit der Atmosphäre auftreten. Reduzierende NH<sub>3</sub>-Atmosphäre führt zu einer Verringerung des C-Anteils im Matrix-Material und somit zu einer geringeren elektrischen Leitfähigkeit als unter Ar. Bei der Pyrolyse unter reaktiver N<sub>2</sub>-Atmosphäre können Füller- und/oder Matrixbestandteile mit dem Pyrolysegas zu Nitriden reagieren und dabei ebenfalls die elektrische Leitfähigkeit des Verbundkörpers verändern.

Zur Formgebung durch Gießen, Extrudieren, Warmpressen und/oder Spritzgießen erwies es sich als günstig, ein kondensationsvernetztes, bei Raumtemperatur festes Polysiloxan einzusetzen und derartige Widerstände oder Leiter herzustellen.

Der elektrische Widerstand der erfindungsgemäßen Keramik zeigt durch Dosierung der Füllstoffe im gewünschten Verhältnis dann sehr vorteilhaft einen positiven Temperaturkoeffizienten, wenn eine Mischung von Molybdändisilicid mit Silicium eingesetzt wird. Ein Mischungsverhältnis MoSi<sub>2</sub>: Si = 20: 20 Volumenprozent bezogen auf das Volumen des Widerstandsmaterials, eignet sich insbesondere für Glühelemente mit Aufheizzeiten von wenigen Sekunden für Glühstiftkerzen.

Weiterhin können als Füllstoffe vorteilhaft vorpyrolysierte und/oder ausgehärtete metallorganische Polymere neben elektrisch leitenden Nichtmetallen, intermetallischen Verbindungen oder Metallen eingesetzt werden. Damit ist es möglich, die unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften verschiedener Matrixmaterialien nebeneinander für einen Widerstand oder Leiter auszunutzen, wobei die Nachteile nur eines Matrixmaterials vermieden und die Herstellungsmöglichkeiten erweitert werden.

Im folgenden wird die Erfindung anhand der Beispiele und mit Bezug auf die beiliegenden Zeichnungen näher erläutert:

Fig. 1 zeigt das Gefüge eines Verbundkörpers mit 50 Vol.-% MoSi2 gemäß Beispiel 1, Fig. 2 zeigt die Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes R<sub>spez</sub> zweier Ausführungen erfindungsgemäßer Widerstände mit positivem Temperaturkoeffizienten, Fig. 3 zeigt die Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes R<sub>spez</sub> einer Ausführung eines erfindungsgemäßen Widerstandes mit negativem Temperaturkoeffizienten.

Fig. 1 zeigt das Gefüge eines erfindungsgemäßen Widerstands 10 aus Polysiloxan mit 50 Vol.-% MoSi<sub>2</sub>-Füllstoff, der bei 1200°C im Argonstrom pyrolysiert wurde. Die Zusammensetzung und Herstellung entspricht Beispiel 1. Der Korndurchmesser liegt im Durchschnitt unterhalb von 5 Mikrometer, wie anhand des Maßstabs gezeigt ist. Grau sind die Körner 30 und hell die amorphe Matrix-Phase 20 sichtbar.

Das Diagramm in Fig. 2 zeigt den elektrischen Widerstand für einen Temperaturber ich bis 1200°C. Der Volumenanteil des Füllstoffgemisches MoSi<sub>2</sub>: Si = 20:20 ist 40 Vol.-%, bezogen auf das gesamte Volumen. Der elektrische Widerstand steigt etwa linear bis ca. 800°C und flacht dann ab. Wesentlich niedriger ist der spezifische elektrische Widerstand bei einem Material mit 50 Vol.-% MoSi<sub>2</sub> als Füllstoff, das aber ebenfalls einen positiven Temperaturkoeffizienten besitzt. Eine Erhöhung des Volumenanteils der Leitstoffmischung führt

demnach erwartungsgemäß zur Erniedrigung des spezifischen elektrischen Widerstands.

Fig. 3 zeigt ein Schaubild ähnlich dem der Fig. 2, jedoch für einen Füllstoff-Volumenanteil von 50 Vol.-% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Mit zunehmender Temperatur wird der Widerstand leitfähiger, das heißt der Widerstand weist einen negativen Temperaturkoeffizienten auf. Es wurden auch Füllstoffmischungen hergestellt aus Füllstoffen, die einen positiven und Füllstoffen, die einen negativen Temperaturkoeffizienten für Widerstände verursachen, um einen konstanten Widerstandsbereich einzustellen.

Wenn im folgenden nicht auf die Pyrolyse eingegangen wird, so wird sie für die Beispiele mit dem Schutzgas Argon ausgeführt.

#### Beispiel 1

10

25

30

35

55

In ein Becherglas werden 23,1 g additionsvernetzendes Methyl-Phenyl-Vinyl-Hydrogen-Polysiloxan (Wacker Silicon-Imprägnierharz H62 C) eingegeben und in 50 ml Aceton gelöst. In dieser Lösung werden mittels eines Magnetrührers 126,9 g MoSi<sub>2</sub>-Pulver (H. C. Starck Molybdändisilicid, Grade B, Korngröße d<sub>50</sub> = 3,0 μm, 98% < 10 μm) dispergiert. Dies entspricht einem Füllgrad von 50 Vol-% bezogen auf die lösungsmittelfreie Polymer-Füller-Mischung. Die Suspension wird auf eine Hostaphan<sup>TM</sup>-Folie gegossen und das Aceton im Umluft-Trokkenschrank bei 500 C ausgetrieben. Alternativ kommen auch andere Lösungsmittel zum Einsatz wie beispielsweise Toluol, Hexan, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe. Man erhält eine knetartige Masse, die von Hand portioniert werden kann. Die Masse wird in eine Preßform eingedrückt und bei einem Druck von 10 MPa und einer Temperatur von 200° Güber 30 min-ausgehärtet.

Der so erhaltene Formkörper wird unter fließendem Argon (5 l/h) mit folgendem Temperaturprogramm der Tabelle 1 pyrolysiert:

Tabelle 1

Aufheiz- /Abkühlrate (°C/min)	Endtemperatur (°C)	Haltezeit . (min)
5	450	120
5	1 200	240
2,5	20	-

Das Material besteht, wie in Fig. 1 gezeigt, weitgehend aus MoSi<sub>2</sub>, das in einer amorphen Si-Ox-Cy-Matrix 40 eingebettet ist. Sehr geringe Mengen von MoSi<sub>2</sub> reagieren mit Kohlenstoff aus dem Polymer zu SiC und MoC<sub>2</sub>. Der Körper besitzt eine Dichte von 4,1 g/cm<sup>3</sup> und eine offene Porosität von 14,3%. Der spezifische elektrische Widerstand R<sub>spez</sub> bei Raumtemperatur, gemessen in Vierpunkttechnik mit einem Burster Digomat Mikroohmmeter Typ 2302 an stäbchenförmigen Proben mit rechteckigem Querschnitt, beträgt 2,2 × 10<sup>-4</sup> Ohm cm. Die mechanische 4-Punkt-Biege-Festigkeit des Materials liegt bei 115 MPa.

#### Beispiel 2

Es wird wie in Beispiel 1 vorgegangen, jedoch wird  $MoSi_2$ -Pulver als Füller durch  $CrSi_2$ -Pulver ersetzt (H. C. Starck Chromsilicid, < 10 micron, Korngröße  $d_{50} = 3.7 \,\mu\text{m}$ ) und in einem Volumenanteil von 40 Vol.-% zugegeben. Nach der Pyrolyse besteht der in der amorphen Matrix eingebettete Füller überwiegend noch immer aus  $CrSi_2$ . Daneben liegen als kristalline Phasen CrSi, SiC und  $SiO_2$  (Cristobalit) vor. Das pyrolysierte Material hat eine Dichte von 3,5 g/cm³ und eine offene Porosität von 3,3%. Der spezifische elektrische Raumtemperatur-Widerstand beträgt 3,0 ×  $10^{-3}$  Ohm cm, die Biegefestigkeit 120 MPa.

#### Beispiel 3

Das Verfahren aus Beispiel 1 wird mit dem Unterschied wiederholt, daß anstelle von  $MoSi_2$ -Pulver 50 Vol.-% Siliciumpulver (H. C. Starck SiMP, B 10, Korngröße  $d_{50} = 4.4 \mu m$ ) zugegeben werden. Der Si-Füllstoff bleibt fast unverändert, es bilden sich nur sehr geringe Mengen an SiC. Dieses Material besitzt eine Dichte von 2,1 g/cm³ bei einer offenen Porosität von 3,3%. Der spezifische elektrische Raumtemperatur-Widerstand beträgt 1,0 ×  $10^2$  Ohm cm, die Biegefestigkeit 70 MPa.

#### Beispiel 4

Es wird wie in Beispiel 1 vorgegangen, jedoch wird zu 28,5 g Siloxan-Harz eine Pulvermischung aus 19,5 g Siund 52,0 g MoSi<sub>2</sub>-Pulver zugegeben. Dies entspricht einem Füllergehalt v n 20 Vol.-% Si (H. C. Starck SiMP, B 10) und 20 Vol.-% MoSi<sub>2</sub> (H. C. Starck Molybdändisilicid, Grade B). Das pyrolysierte Material hat eine Dichte

von 3,2 g/cm 3 bei einer offenen Porosität von 0,3%. Der spezifische Raumtemperatur-Widerstand beträgt 1,6 × 10<sup>-3</sup> Ohm cm. Die Biegefestigkeit ist 120 MPa.

#### Beispiel 5

Es wird wie in Beispiel 1 vorgegangen, wobei 42,2 g Siloxan in 100 g Aceton gelöst werden. In der Lösung werden 49,8 g SiC (SiC-Pulver F600 grau, Elektrochschmelzwerk Kempten, 90% < 22  $\mu$ m, mittlere Korngröße 12  $\mu$ m) und 57,9 g MoSi<sub>2</sub> dispergiert. Dies entspricht einem Anteil der Füllstoffe von 40 Vol.-% bezogen auf die lösungsmittelfreie Polymer-Füller-Mischung, wobei MoSi<sub>2</sub>: SiC im Verhältnis von 15:25 Vol.-% eingesetzt werden. Der spezifische elektrische Widerstand  $R_{spez}$  beträgt 2  $\times$  10 Ohm cm.

#### Beispiel 6

Es wird wie in Beispiel 1 vorgegangen, wobei 80,1 g Siloxan in 150 g Aceton gelöst werden. In der Lösung werden 42,5 g SiC und 27,4 g MoSi<sub>2</sub> dispergiert. Dies entspricht einem Anteil des Füllstoffs von 20 Vol.-% bezogen auf die lösungsfreie Polymer-Füller-Mischung mit einem Verhältnis von MoSi<sub>2</sub>: SiC = 5:15 Vol.-%. Der spezifische elektrische Widerstand R<sub>spez</sub> beträgt 3 × 108 Ohm cm.

#### Beispiel 7

20

25

40

55

Es wird gemäß Beispiel 1 ein Material mit dem Unterschied hergestellt, daß anstelle von MoSi<sub>2</sub>-Pulver 50 Vol.-% Graphit-Pulver (Aldrich 28, 286-3, Korngröße: 1 bis 2  $\mu$ m) zugegeben wird. Der pyrolysierte Körper besitzt eine Dichte von 1,9 g/cm³ bei einer offenen Porosität von 8,9%. Der spezifische elektrische Widerstand bei Raumtemperatur beträgt 1,6  $\times$  10<sup>-2</sup> Ohm cm.

#### Beispiel 8

Es wird wie in Beispiel 1 vorgegangen, doch wird als Füller Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Pulver (H. C. Starck Si3N<sub>4</sub>, S1, Korngröße d<sub>50</sub> = 0,9 μm) zugegeben. Der Füllgrad beträgt 50 Vol.-%. Es entsteht ein hochohmiges Material, dessen spezifischer Raumtemperatur-Widerstand mit einem Teraohmmeter HP 4339A in Zweipunkttechnik ermittelt wurde. Er beträgt 3,6 × 1010 Ohm cm. Die Dichte liegt bei 2,1 g/cm<sup>3</sup>, die offene Porosität bei 27,4%. Beispiel 6 wurde mit AlN und BN wiederholt.

#### Beispiel 9

Es wird ein Keramik-Material nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehen hergestellt, jedoch werden als Füller 30 Vol.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver (Alcoa XA 1000, Korngröße  $d_{50}=0.5~\mu m$ ) zugegeben. Die pyrolysierte Keramik besitzt einen spezifischen elektrischen Raumtemperatur-Widerstand von 3,5 × 10<sup>4</sup> Ohm cm. Die Dichte beträgt 2,8 g/cm<sup>3</sup> bei einer offenen Porosität von 2,8%.

#### Beispiel 10

Es wird wie in Beispiel 1 vorgegangen, jedoch werden als Füller 70 Vol.-% Fe-Pulver (Höganäs ASC 100, Korngröße  $d_{50}=60~\mu m$ ) zugegeben. Die Dichte des pyrolysierten Materials beträgt 6,1 g/cm³ bei einer offenen Porosität von 13,8%. Das Material besitzt einen elektrischen Raumtemperatur-Widerstand von 2,0 ×  $10^{-5}$  Ohm cm

#### Beispiel 11

Nach dem Beispiel 8 wird ein Formkörper hergestellt, der anstelle von reinem Fe-Pulver eine Mischung aus Fe- und ZrO<sub>2</sub>-Pulver enthält. Der Füllstoffgehalt beträgt 20 Vol.-% Fe (Höganäs ASC 100) und 20 Vol.-% ZrO<sub>2</sub> (Magnesium Electron Ltd. Zirkoniumdioxid SC 30 R, Korngröße d<sub>50</sub> = 14,5 µm), bezogen auf 100 Vol.-% Verbundkörper. Der spezifische Raumtemperatur-Widerstand des pyrolysierten Materials beträgt 2,2 × 10<sup>-3</sup> Ohm cm. Beispiel 9 wurde mit ThO<sub>2</sub>, CeO, CeO<sub>2</sub> oder einer Mischung von ZrO<sub>2</sub> mit HfO<sub>2</sub> wiederholt ausgeführt.

#### Beispiel 12

Es wird wie in Beispiel 3 vorgegangen, jedoch wird als Polymer ein kondensationsvernetzendes Polysiloxan (Chemiewerk Nünchritz NH 2400) eingesetzt, das bei Raumtemperatur in fester Form vorliegt. Anstelle einer knetartigen Masse erhält man nach Abzug des Lösungsmittel s ein grobkörniges Granulat, das durch Mahlen weiterverarbeitet wird. Das gemahlene Granulat wird in Abweichung von Beispiel 3 durch Spritzgießen in Form gebracht und anschließend wie in Beispiel 1 beschrieben pyrolysiert.

#### Beispiel 13

Es wird ein Material gemäß Beispiel 6 hergestellt, jedoch wird als Polymer anstelle v n Polysiloxan ein Polysilazan (Hoechst VT 50) eingesetzt und mit 50 Vol.-% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Pulver gefüllt. Die Zugabe v n Acet n entfällt, da das Polysilazan bereits in THF gelöst ist. Die Pyrolyse erfolgt unter fließender Stickstoffatmosphäre. In

Abweichung von den Beispielen 1 bis 12 besteht die amorphe Matrix hier aus Si<sub>1,0</sub>N<sub>1,3</sub>C<sub>1,6</sub>. Die Dichte des pyrolysierten Materials beträgt 1,8 g/cm<sup>3</sup> bei einer offenen Porosität von 24,0%. Die eingesetzte Korngröße der Pulver der Beispiele 1 bis 14 wurde variiert, wenn dadurch eine bessere Anpassung an den Einsatzzweck des Verbundkörpers eintrat.

#### Beispiel 14: Keramisches Glühelement

Nach einem der in den Beispielen 1 bis 12 beschriebenen Verfahren wird ein U-förmiger Körper hergestellt. Die Formgebung erfolgt durch Warmpressen.

Über eine Lötverbindung werden die Schenkel kontaktiert. Die Materialzusammensetzung wird so gewählt, 10 daß bei Anlegen einer vorzugebenden Spannung an die Kontaktstellen der Körper an der Stelle seines geringsten Querschnitts glüht und eine für die Zündung eines Gases oder Gasgemisches erforderliche Temperatur erreicht.

#### Beispiel 15: Hochtemperaturbeständige Leiterbahn

Gemäß den Beispielen 1 bis 12 wird eine Polymer-Füller-Mischung hergestellt. Nach Abzug des Lösungsmittels wird die Masse durch Rakeln oder durch Siebdruck strukturiert auf ein noch nicht pyrolysiertes gefülltes siliciumorganisches Substrat aufgetragen. Die gefüllte Polymerschicht wird im Trockenschrank bei 200°C ausgehärtet. Anschließend werden Schicht und Substrat bei Temperaturen zwischen 800 und 1400°C gemeinsam pyrolysiert. Man erhält eine hochtemperaturbeständige Leiterbahn auf dem Substrat, deren Widerstand über die Füllerzusammensetzung eingestellt werden kann.

## Beispiel 16: Hochtemperaturbeständige elektrische Schaltung

Es wird wie in Beispiel 13 vorgegangen, jedoch werden Strukturen aufgetragen, die aus Polymer/Füller-Mischungen mit lokal unterschiedlicher Zusammensetzung bestehen, die unterschiedliche elektrische Widerstände ergeben. Man erhält eine hochtemperaturbeständige elektrische Schaltung. Die Zusammensetzung der Polymer/Füller-Mischung kann sowohl in der Ebene des Substrats als auch senkrecht dazu variiert werden. Im zweiten Fall wird die elektrische Schaltung in Mehrlagentechnik aufgebaut.

#### Patentansprüche

- 1. Keramischer elektrischer Widerstand, der durch Keramisieren mindestens eines siliciumorganischen Polymers und mindestens eines Füllstoffes herstellbar ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff mindestens eine hochschmelzende leitfähige Komponente enthält, daß der Füllstoffanteil 20 bis 50 Vol.-% bezogen auf die lösungsmittelfreie Polymer-Füllstoff-Mischung beträgt und daß über den Füllstoffanteil der spezifische elektrische Widerstand einstellbar ist.
- 2. Keramischer Widerstand nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der elektrisch leitfähigen Komponente mindestens eine weitere elektrisch isolierende und/oder halbleitende Komponente zugesetzt ist.
- 3. Keramischer Widerstand nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrisch leitfähige Komponente MoSi<sub>2</sub> ist, die mit 5 bis 50 Vol.-% bezogen auf die lösungsmittelfreie Polymer-Füllstoff-Mischung eingesetzt ist.
- 4. Keramischer Widerstand nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß dem MoSi2 als weitere Komponente Si zugesetzt ist.
- 5. Keramischer Widerstand nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis Mo-Si<sub>2</sub>: Si so gewählt ist, daß eine lineare Widerstand-Temperatur-Abhängigkeit im Temperaturbereich von 0 bis 900 Grad Celsius einstellbar ist.
- 6. Keramischer Widerstand nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Füllstoffgemisch 40 Vol.-% bezogen auf das Gesamtvolumen beträgt und das MoSi<sub>2</sub> und das Si im Verhältnis von 1:1 eingesetzt sind.
- 7. Keramischer Widerstand nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß dem MoSi2 als weitere Komponente SiC zugesetzt ist.
- 8. Keramischer Widerstand nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis von MoSi<sub>2</sub>: SiC 5: 15 bis 15: 25 Vol-% bezogen auf das Gesamtvolumen beträgt.
- 9. Keramischer Widerstand nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllstoffe als keramische oder metallische Pulver mit einer Korngröße von 0,01 bis 100 µm eingesetzt werden.
- 10. Keramischer Widerstand nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzten siliciumorganischen Polymere Polysilane, Polycarbosilane, Polysilazane oder Polysiloxane sind.
- 11. Verwendung des keramischen elektrischen Widerstands nach den Ansprüchen 1 bis 10 als Heizleiter.
- 12. Verwendung des keramischen elektrischen Widerstands nach den Ansprüchen 1 bis 10 als Heizleiter für Glühstiftkerzen.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

65

5

15

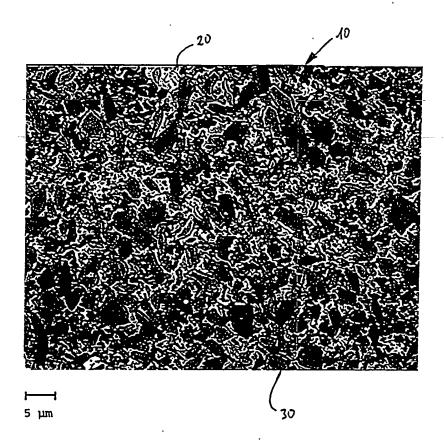
25

30



**DE 195 38 695 A1 C 04 B 35/14**25. April 1996

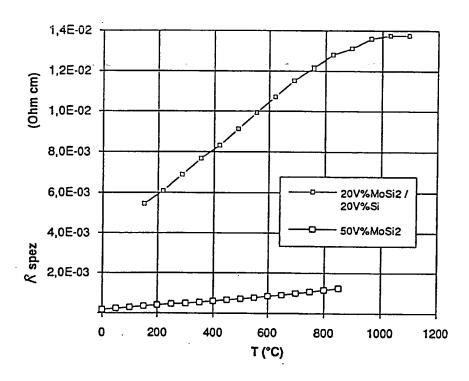
Fig. 1





DE 195 38 695 A1 C 04 B 35/14 25. April 1996

Fis. 2





**DE 195 38 695 A1 C 04 B 35/14**25. April 1996

Fie 3

